UEBER EINIGE AUS BROMIRTEM ACETYLBROMID

DARGESTELLTE

AROMATISCHE ACETAMIDOVERBINDUNGEN

UND DARAUS ERHALTENE UMSETZUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

WILHELM FLIMM

AUS KÖLN AM RHEIN,

ASSISTENT AM CHEMISCHEN UNIVERSITÄTS-LABORATORIUM ZU GIESSEN.

AACHEN, 1888.

DRUCK VON F. N. PALM.

Seiner lieben Braut

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0061

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung meines verehrten Lehrers des

Herrn Prof. Dr. **A. Naumann,**

im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Giessen ausgeführt.

Darstellung von Monobromacetylbromid.

CH_2 Br—OC Br.

Das zu der nachstehenden Arbeit benutzte Monobromacetylbromid wurde sowohl nach der Vorschrift von *A. Naumann*,[1]) wie auch nach den Angaben von *Mulder*[2]) dargestellt. Nach *Naumann* wird Acetylchlorid mit Brom im Wasserbade mit vorgelegtem Rückflusskühler erhitzt, nach *Mulder* lässt man Brom in derselben Weise auf Acetylbromid einwirken. Das Ende der Umsetzung ist in beiden Fällen sehr leicht daran zu erkennen, dass die Destillation in den Rückflusskühler fast ganz beendigt ist, und dass die Flüssigkeit die dunkele Farbe des Broms verloren und eine mehr hellbraune angenommen hat. Durch fractionirte Destillation wird das Monobromacetylbromid rein erhalten; sein Siedepunkt liegt bei 149 bis 150°. Am häufigsten habe ich das Verfahren von *Mulder* angewandt, da sich nach demselben sehr gute Ausbeuten erzielen lassen. Aus 100 gr Acetylbromid und 132,5 gr Brom erhielt ich verschieden 100 bis 115 gr reinen Monobromacetylbromids, dessen Bromgehalt der theoretischen Menge, 79,2 %, entsprach. Das erhaltene Präparat wurde wegen seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasseraufnahme gleich zu seinem bestimmten Zwecke verbraucht.

Die Einwirkung von einfach chlorirtem Acetylchlorid auf aromatische Amine — Anilin und Toluidin — führten

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 129. 200.

[2]) Zeitschr. für Chemie. 1871. 693.

schon *Tommasi*[1]) und *P. J. Meyer*[2]) aus. Monochloracetanilid wurde ferner von *Cech*[3]) aus Monochloressigsäure, Anilin und Phosphorpentoxyd erhalten.

Darstellung von Monobromacetanilid[4]).

$CH_2\,Br—OC—HNC_6\,H_5$.

Beim Behandeln von Anilin mit Monobromacetylbromid entsteht unter heftiger Reaction neben bromwasserstoffsaurem Anilin in quantitativer Menge Monobromacetanilid nach folgender Gleichung:

$$CH_2\,Br—OC\,Br + 2\,C_6\,H_5\,NH_2 = C_6\,H_5\,NH_2\,H\,Br + CH_2\,Br—OC—HNC_6\,H_5.$$

186 gr Anilin (2 Mol.) wurden in ungefähr der dreifachen Menge Benzol gelöst, mit Eis gut gekühlt, und eine Lösung von 202 gr Monobromacetylbromid (1 Mol.) in ebensoviel Benzol unter Umschütteln in kleinen Mengen hinzugefügt. Die Heftigkeit der Einwirkung macht die angegebene Verdünnung der Substanzen mit Benzol oder Aether und gute Kühlung nothwendig. Von dem entstandenen gelblichweissen Brei aus bromwasserstoffsaurem Anilin

---

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris 19. 400.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 1152.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10. 1376.

[4]) Kurz nach Vollendung der vorliegenden Arbeit erschienen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (21. 1662 und 1665, ausgegeben am 28. Mai 1888) zwei Arbeiten von P. W. Abenius und O. Widman, in denen die Verfasser von der Darstellung des Monobromacetanilids, ferner des o- und p- Toluids kurze Mittheilung machen. Nichtsdestoweniger glaube ich zu Angaben über obige Verbindungen berechtigt zu sein, besonders an dieser Stelle, da ich dieselben schon vor langer Zeit dargestellt habe, und meine und der genannten Verfasser Arbeiten bis jetzt in ihrem weitern Verlaufe nicht zusammenfallen.

und Monobromacetanilid wurde das Benzol abdestillirt. Die zurückbleibende trockene Substanz wurde zum Theil mit sehr viel Wasser gekocht, und die klare Lösung von einem ganz geringen unlöslichen Rücksande abfiltrirt. Im noch heissen Filtrate schieden sich sehr bald kleine, reinweisse Nadeln aus, während das bromwasserstoffsaure Anilin in Lösung blieb. Die erhaltenen ausgewaschenen Crystalle wurden noch zweimal aus siedendem Wasser umcrystallisirt und zeigten dann, bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 131°. Löst man das vom Benzol befreite Rohprodukt in heissem Alkohol und giesst diese Lösung in Wasser, so scheidet sich das Monobromacetanilid in flockigen Blättchen aus, wird jedoch, auf diesem Wege vom bromwasserstoffsauren Anilin befreit, nicht so schön weiss, wie das aus siedendem Wasser crystallisirte Produkt. Ebenso fällt das Anilid in gelblich weissen Blättchen unverändert aus, wenn man seine Lösung in Eisessig in Wasser ausgiesst. Die beiden letztern Methoden sind zur Reinigung grösserer Mengen des Anilids vom Anilinsalze sehr gut anwendbar, wenn auch das erhaltene Produkt ein nicht unbedingt reines wird.

Analyse des Monobromacetanilids.

Verbrennung: 0,3826 gr Substanz lieferten 0,6280 gr Kohlendioxyd und 0,1326 gr Wasser.

Berechnet für $C_8 H_8 NO Br$:	Gefunden:
44,85 % C	44,75 % C
3,73 % H	3,84 % H

Stickstoffbestimmung: 0,3674 gr Substanz lieferten 0,0254 gr Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_8 NO Br$:	Gefunden:
6,54 % N	6,91 % N

Brombestimmung: 0,3456 gr Substanz lieferfen 0,3063 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_8 H_8 NO Br$:	Gefunden:
37,38 % Br	37,37 % Brom.

Das Monobromacetanilid ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ertheilt demselben aber einen scharf brennenden Geschmack; in siedendem Wasser ist es bedeutend leichter löslich und crystallisirt beim Erkalten dieser Lösung sofort in reinweissen, nadelförmigen Crystallen aus. Aus Eisessig scheidet es sich in prismatischen Crystallen, aus Alkohol, in welchem es am leichtesten löslich ist, in seideglänzenden Nadeln und prismatischen Crystallen aus. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es nicht sehr leicht löslich.

Das Monobromacetanilid greift, selbst wenn es in ganz geringen Spuren als Staub in der Luft ist, die Augen und Schleimhäute auf's Heftigste an und bewirkt starke Entzündungen. Ebenso wirken die beim Kochen desselben mit Wasser entweichenden Wasserdämpfe; deshalb ist besonders das Umcrystallisiren aus siedendem Wasser eine unangenehme und schmerzhafte Arbeit. Auch auf der Haut erzeugt das Anilid, besonders mit Wasser in Berührung gebracht, oder in alkoholischer Lösung, heftiges, anhaltendes Brennen.

Das Monobromacetanilid ist sublimirbar, jedoch auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen desselben tritt theilweise Zersetzung und Austritt von Bromwasserstoff ein. Das Sublimat besteht aus feinen, weissen Nadeln und Blättchen aus unverändertem Monobromacetanilid.

Von kalter Salzsäure wird das Monobromacetanilid nicht angegriffen; beim Erhitzen wird es aber langsam unter Zersetzung davon gelöst, es entsteht salzsaures Anilin, welches beim Verdampfen der Lösung bis fast zur Trockne

in Nadeln auscrystallisirt. Die Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt lieferte Anilinplatinchlorid, welches ich, zur Bestätigung der stattgefundenen Verseifung des Anilids, analysirte. Dabei lieferten 0,169 gr Substanz 0,0548 gr Platin.

Berechnet für $(C_6 H_5 NH_2 H Cl)_2 Pt Cl_4$:
32,66 % Pt.

Gefunden:
32,42 % Pt.

Beim Erhitzen des Monobromacetanilids mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120° findet die Verseifung leichter statt.

Unter der Benennung Bromacetanilid fand ich [1]) einen Körper angeführt, der dem vorher beschriebenen nicht gleich, sondern ein Acetanilid ist, in welchem im Benzolkern, und zwar zur Imidgruppe in Parastellung, ein Wasserstoffatom durch Brom vertreten ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird wohl besser durch die Benennung Acetparabromanilid ausgedrückt, die *Hübner* [2]) derselben gegeben hat.

Darstellung von Monobromacetyldiphenylamin.

$CH_2 Br—OC—N (C_6 H_5)_2$.

Bei der Einwirkung von Monobromacetylbromid auf Diphenylamin in der zur Darstellung von Monobromacetanilid angegebenen Weise entsteht neben bromwasserstoffsaurem Diphenylamin Monobromacetyldiphenylamin.

$$CH_2 Br—OC Br + 2 (C_6 H_5)_2 NH = (C_6 H_5)_2 NH H Br + CH_2 Br—OC—N (C_6 H_5)_2.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7. 346.
[2]) Annal. d. Chemie u. Pharm. 209. 355.

Die Reaction ist eine etwas weniger heftige. Das durch Abdestilliren des Benzols getrocknete, unreine Produkt wurde in heissem Alkohol gelöst und in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert war, ausgegossen.

Monobromacetyldiphenylamin schied sich als anfangs dickflüssige Masse, die bald zu festen Stücken erstarrte, aus und wurde zur vollständigen Reinigung wiederholt aus heissem Alkohol umcrystallisirt.

Analyse des Monobromacetyldiphenylamins.

Brombestimmung: 0,4774 gr Substanz lieferten 0,3102 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_{14}H_{12}NOBr$:	Gefunden:
27,77 % Br.	27,64 % Br.

Das Monobromacetyldiphenylamin ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich und crystallisirt bei geringer Abkühlung dieser Lösung in kleinen, weissen Crystallen aus. In Eisessig ist es ebenso leicht löslich, sehr schwer dagegen in siedendem Wasser. Die letztere Lösung trübt sich bald und scheidet sehr langsam das Amin in kleinen, weissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des Monobromacetyldiphenylamins liegt bei 113 bis 114 °. Es greift in gleichem Masse wie auch das Anilid Augen und Schleimhäute heftig an.

Beim Erhitzen mit Salzsäure findet Bildung von salzsaurem Diphenylamin statt.

Darstellung von Monobromacet-α-naphtalid und Monobromacet-β-naphtalid.

$CH_2Br—OC—HN—C_{10}H_7$.

In der gleichen Weise wie auf Anilin liess ich Monobromacetylbromid auf α-Naphtylamin und β-Naphtylamin

einwirken. In beiden Fällen ist die Reaction eine sehr heftige. Die erhaltenen Produkte Monobromacet-α-naphtalid und Monobromacet-β-naphtalid sind dem entsprechenden Anilid sehr ähnlich; die Methoden zu ihrer Reinigung sind dieselben, wie bei jenem. In siedendem Wasser sind beide Naphtalide schwerer löslich, wie das Anilid; das Monobromacet-α-naphtalid crystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen, weissen Nadeln, die bei 152° schmelzen; das Monobromacet-β-naphtalid scheidet sich aus derselben Lösung in schwach gelblich gefärbten Blättchen aus, denen ein sehr schöner Perlmutterglanz eigen ist, und deren Schmelzpunkt bei 133° liegt.

Analyse des Monobromacet-α-naphtalids.

Brombestimmung: 0,4022 gr Substanz lieferten 0,2856 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_{12}H_{10}NOBr$:	Gefunden:
30,30 % Brom.	30,20 % Brom.

Analyse des Monobromacet-β-naphtalids.

Brombestimmung: 0,3824 gr Substanz lieferten 0,2717 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_{12}H_{10}NOBr$:	Gefunden:
30,30 % Brom.	30,23 % Brom.

Die beiden Naphtalide verhalten sich Lösungsmitteln gegenüber wie das Monobromacetanilid; beim Erhitzen derselben mit Salzsäure entstehen die beiden salzsauren Naphtylamine.

Monobromacet-o-toluid und Monobromacet-p-toluid.[1])

$CH_2\,Br—OC—HNC_6\,H_4\,CH_3$.

Aus o-Toluidin, dessen Siedepunkt genau bei 199° lag, und p-Toluidin, Schmelzpunkt bei 45°, und Monobromacetylbromid wurden die beiden Toluide, wie die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen in gleicher Weise dargestellt. Beide sind in ihrem Verhalten dem Monobromacetanilid vollständig ähnlich. Das Monobromacet-o-toluid crystallisirt aus siedendem Wasser in sehr schönen, glänzendweissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 111 bis 112° liegt. Das Monobromacet-p-toluid scheidet sich aus derselben Lösung in kleinen, weissen, nadelförmigen Crystallen aus, die bei 161 bis 162° schmelzen.

Analyse des Monobromacet-o-toluids.

Brombestimmung: 0,2215 gr Substanz lieferten 0,1820 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_9\,H_{10}\,NO\,Br$:	Gefunden:
35,08 % Br.	34,94 % Br.

Analyse des Monobromacet-p-toluids.

Brombestimmung: 0,3114 gr Substanz lieferten 0,2651 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_9\,H_{10}\,NO\,Br$:	Gefunden:
35,08 % Br.	35,00 % Br.

[1]) Die beiden Toluide sind in den schon angeführten Arbeiten von Abenius und Widman (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 1662 und 1665) kurz genannt. Der Schmelzpunkt des Monobromacet-o-toluids wird dort bei 113° angegeben, derjenige des p-Toluids bei 164°.

Darstellung von Monobromacetnitrosanilid.

$$CH_2\,Br-\begin{matrix}OC\\ON\end{matrix}\!\!>N-C_6\,H_5.$$

Wenn auch die Constitution des Monobromacetanilids durch seine Entstehung aus Anilin und Säurebromid genügend festgestellt ist, so habe ich doch, zum Beweise der stattgefundenen Bildung eines secundären Amins, die Nitrosoverbindung desselben dargestellt.

In eine mit Eis gekühlte Lösung von Monobromacetanilid in Eisessig wurde ein langsamer Strom von salpetriger Säure eingeleitet, bis die Lösung eine grüne Farbe angenommen hatte. Beim Ausgiessen derselben in Wasser schieden sich hellgelb gefärbte Flocken aus, welche abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurden. Eine kleine Menge derselben gab mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaction in sehr schöner Weise. Der gelbe Körper wurde, nach zweimal wiederholtem Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser, zwischen Filtrirpapier gepresst und schliesslich im Vacuum getrocknet. Nach einiger Zeit konnte aber mit demselben die Nitrosoreaction nicht mehr erhalten werden, es scheint also eine Rückzersetzung stattgefunden zu haben. Das ursprüngliche Entstehen der Nitrosoverbindung ist aber ein hinlänglicher Beweis für das Vorhandensein der Imidgruppe im Monobromacetanilid.

O. Fischer[1]) stellte die Nitrosoverbindung des Acetanilids dar und beobachtete deren Unbeständigkeit; er schreibt dieselbe dem weniger basischen Charakter der Anilide, entgegen demjenigen der gewöhnlichen secundären Amine zu. Erklärlich ist demnach, dass das bromirte

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9. 463.

Acetanilid eine noch unbeständigere Nitrosoverbindung gibt wie das gewöhnliche Acetanilid.

Einwirkung von Alkalihydroxyd auf Monobromacetanilid.

Durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Monobromacetanilid werden, je nach Wahl der Bedingungen, unter denen dieselbe stattfindet, verschiedene Resultate erhalten. *Cech* gibt ganz kurz an[1]), dass beim Behandeln von Monochloracetanilid mit Alkalien Isocyanphenyl gebildet wird, eine nähere Erklärung dieser Umsetzung fehlt. Die Bildung von Isocyanphenyl habe ich nun allerdings auch bei der Einwirkung von Alkalien auf Monobromacetanilid gefunden, erhielt aber auch, unter wenig veränderten Bedingungen, Indigblau, dessen Entstehung im Folgenden beschrieben werden soll.

Bildung von Indigo aus Monobromacetanilid.

Beim Zusammenschmelzen von Monobromacetanilid mit gepulvertem Aetzkali fand ich, abgesehen von auftretendem, starkem Isonitrilgeruch, dass der wässerige Auszug der zurückgebliebenen, rothbraun gefärbten Schmelze eine blaue Farbe annahm. Der Versuch wurde mit grösseren Mengen Substanz wiederholt, und der erhaltene, die Färbung verursachende, blaue Körper konnte aus seinem ganzen Verhalten als Indigo bestimmt werden.

Bei der Einwirkung von trockenem Kaliumhydroxyd auf Monobromacetanilid bildet sich Isocyanphenyl, durch seinen Geruch genügend erkenntlich, neben grössern Mengen Anilin. Die zurückbleibende Schmelze ist von rothbrauner Farbe. Bringt man Wasser zu derselben, so lösst sie sich

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10. 1376.

leicht auf, und die Lösung nimmt schnell eine grüne, sehr bald in Blau übergehende Farbe an. Das Eintreten der dunkeln Blaufärbung wird durch Zusatz von Ammoniak noch beschleunigt. Die aus verschiedenen Schmelzen erhaltene, blaue Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, einige Zeit ruhig stehen gelassen, und schliesslich der blaue Niederschlag abfiltrirt. Derselbe wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Alkohol gereinigt. Die so erhaltene Menge des getrockneten, blauen Körpers war genügend, um denselben auf's Sicherste durch die folgenden Reactionen als Indigo zu bestimmen. Er zeigte sehr schön, besonders etwas gerieben, den dem Indigo eigenen kupferartigen Glanz. In Anilin und Chloroform war er mit schön blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurrother Farbe löslich. Beim Erhitzen sublimirte er unter Bildung eines violettrothen Dampfes zu kleinen Nadeln. Durch Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure erhielt ich eine dunkelblau gefärbte Lösung von Indigosulfonsäure; einige Tropfen derselben mit wenig Wasser verdünnt wurden durch Spuren von Salpetersäure entfernt. Ausserdem ging der blaue Indigo durch Reduction in Indigweiss über, welches beim Ausgiessen in verdünnte Salzsäure an der Luft sofort wieder zu Indigblau oxydirt wurde. Die Reduction des Indigos wurde sowohl mit Ferrosulfat, wie auch mit Traubenzucker ausgeführt. Schliesslich gab der von mir aus Monobromacetanilid dargestellte Indigo, sowohl gelöst in Chloroform, wie auch als Indigosulfonsäure in wässeriger Lösung, genau das dem gewöhnlichen Indigo eigene, von *Krüss* und *Oekononomides*[1]) beschriebene Absorptionsspectrum.

Hierdurch glaube ich den Beweis geliefert zu haben, dass aus Monobromacetanilid durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali Indigo erhalten werden kann.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 2051.

Die richtige Wahl der Bedingungen, unter welchen die Einwirkung stattfinden muss, ist dabei sehr wesentlich. Meine zahlreichen Versuche mit grössern und kleinern Mengen Substanz haben gezeigt, dass zur Indigobildung aus Monobromacetanilid hohe Temperatur, wohl wegen der nothwendigen molekularen Umlagerung, erforderlich ist. Ausserdem ist eine sorgfältige Mischung des Anilids mit Aetzkali nothwendig. Als das beste Mischungsverhältniss fand ich die Anwendung der beiden Substanzen zu gleichen Theilen; nimmt man erheblich weniger Aetzkali, so bleibt die Indigobildung aus. Am besten tritt dieselbe ein, wenn man kleine Mengen — ich wandte in der Regel 5 gr Monobromacetanilid an — durch Erhitzen in einer Retorte schnell auf eine hohe Temperatur bringt, oder wenn man die Mischung in eine vorher erhitzte Silberschale einträgt. Die Schmelze nimmt schnell eine röthlich braune Farbe an und muss vollständig gleichmässig sein; damit ist die Reaction beendigt und das weitere Erhitzen muss eingestellt werden. Der ganze Process dauert wenige Augenblicke. Die erkaltete Schmelze liefert, mit Wasser ausgezogen, wie im Vorhergehenden schon angegeben, Indigo. Die Ausbeute an letzterm ist sehr gering, ungefähr 3 bis 4 % des angewandten Monobromacetanilids, was ja wohl dadurch zu erklären ist, dass die theilweise Verseifung und Isonitrilbildung dem Entstehen des Indigo liefernden Körpers vorausgeht. Die verschiedensten Versuche, die Ausbeute an Farbstoff zu vermehren, waren erfolglos. So lieferte z. B. das Erhitzen des Anilids mit Aetzkali im Paraffinbade auf 250° kein Resultat, ebenso blieb das Erhitzen der Mischung im zugeschmolzenen Rohr auf die gleiche Temperatur ohne den gewünschten Erfolg; in beiden Fällen hatte die Indigobildung nicht stattgefunden.

Was die chemischen Vorgänge bei den beschriebenen Umsetzungen betrifft, so wird die Einwirkung von Aetzkali

auf Monobromacetanilid bei niedrigerer Temperatur Entstehung von Anilin und wenig Isocyanphenyl veranlassen. Die Bildung des letztern lässt gleichzeitiges Entstehen von Formaldehyd nach folgender Gleichung annehmen.

$$CH_2Br—OC—HNC_6H_5 + KOH = KBr + H_2O + HCOH + C_6H_5NC.$$

Der Aldehyd ist natürlich in keinem Falle nachzuweisen, da er ja durch das vorhandene Aetzkali sofort weitere Zersetzung erleidet.

Wird dagegen die Mischung von Monobromacetanilid und Aetzkali schnell auf höhere Temperatur gebracht, so bildet sich theilweise wahrscheinlich Indoxyl als Uebergangsprodukt zum Indigo:

$$CH_2\ Br\ OC\ HNC_6\ H_5 — HBr = C_8\ H_7\ NO.$$

Das im Benzolkern die Orthostelle einnehmende Wasserstoffatom tritt dabei mit dem Brom aus. Höhere Temperatur scheint zur nothwendigen Umlagerung der Atome im Molekül erforderlich zu sein, es trat ja beim Erhitzen bis zu 250° die Indigobildung nicht ein. Versuche, die Temperatur zu bestimmen, gelangen nicht, da die ganze Erhitzung in wenig Augenblicken beendigt sein muss. Dass durch den Sauerstoff der Luft schon während des Schmelzens keine Oxydation stattfindet, glaube ich dadurch bewiesen zu haben, dass ich das Erhitzen des Gemisches in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd vornahm; eine Aenderung des Vorganges wurde dadurch nicht erzielt. Gegen die sofortige Bildung von Indigo spricht auch der Umstand, dass die Blaufärbung erst nach einiger Zeit eintritt; ob aber als Zwischenprodukt wirklich Indoxyl entsteht, konnte mit Bestimmtheit nicht nachgewiesen werden. Für die Bildung desselben spricht der in alkalischer Lösung stattfindende Uebergang zu Indigblau. Derselbe tritt auch ein,

wenn man die Schmelze in verdünnter Salzsäure löst und mit wenig Eisenchlorid versetzt.[1]) Das entstehende Zwischenprodukt war jedoch nicht rein zu erhalten und alle versuchten Reactionen auf Indoxyl gaben keinen sichern Anhaltspunkt. Eine bestimmte Formel der Indigobildung aus Monobromacetanilid konnte ich deshalb auch nicht aufstellen.

An dieser Stelle soll schliesslich nicht unerwähnt bleiben, dass *von Bayer* und *Blöm*[2]) die Synthese des Indigos aus einem dem Monobromacetanilid isomeren Körper, nämlich dem in der Seitenkette bromirten Orthoamidoacetophenon, durch Behandeln mit Aetzkali ausgeführt wurde. Dass der von mir beschriebenen Indigobildung eine Umlagerung des Monobromacetanilids in den genannten Körper vorausgeht, ist wohl kaum anzunehmen, da aus demselben keine wesentlich grössere Ausbeute an Farbstoff erhalten wurde, wie ich aus dem Monobromacetanilid erzielt habe. Ferner findet auch wohl der Austritt von Bromwasserstoff vor jeder andern Reaction statt. Durch Reduction von in der Seitenkette bromirtem Orthonitroacetophenon mit alkoholischem Schwefelammonium erhiet *Gevekoht*[3]) Indigo.

In dieser, wie auch in der vorher angeführten Synthese ist die Bildung des Farbstoffes eine um Vieles glattere, da ja sowohl die CO-Gruppe, wie auch Stickstoff schon zu einander in Orthostellung am Benzolkern gebunden sind. Der sehr nahe liegende Versuch, die Indigobildung mit der quantitativen Menge Aetzkali herbeizuführen und dadurch die Zersetzung der schon gebildeten, Farbstoff liefernden Substanz durch überschüssiges Aetzkali unmöglich zu

---

[1]) Baumann und Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 1101, und A. Bayer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14. 1744.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 968.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 221. 330.

machen, blieb sowohl beim Schmelzen der trockenen Mischung des Monobromacetanilids mit Aetzkali, wie auch beim Kochen derselben in alkoholischer Lösung[1]) erfolglos.

Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Monobromacetanilid verläuft in anderer Weise. Isonitril ist nicht wahrzunehmen, auch entsteht nur sehr wenig Anilin und kein Indigo, dagegen tritt unter Ausscheidung von Natriumbromid der Alkoholrest an Stelle des Bromatoms unter Bildung von

Aethoxylessigsäureanilid.

$$CH_2—O—C_2H_5—OC—HNC_6H_5.$$

Zur Darstellung desselben wurde einer Lösung von Monobromacetanilid in absolutem Alkohol die berechnete Menge Natriumaethylalkoholat zugesetzt, und die Mischung, ohne vorheriges Erwärmen, einen Tag stehen gelassen. Darauf wurde vom schon ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Die zurückgebliebene, dicke, braune Flüssigkeit wurde mit Wasser geschüttelt, das wenige vorhandene Anilin mit Wasserdampf abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Von der so erhaltenen Lösung des Anilids in Aether wurde der letztere abdestillirt. Es blieb ein braunes Oel zurück, welches über Chlorcalcium getrocknet und durch dreimalige Destillation

[1]) P. W. Abenius berichtet in seiner nach Beendigung dieser Arbeit veröffentlichten, schon erwähnten Mittheilung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 1665) über die Entstehung von Diphenyldiketopiperazin — bei 263° schmelzende Nadeln — aus Monobromacetanilid und der berechneten Menge Aetzkali in alkoholischer Lösung. Ich habe auf dieselbe Weise denselben Körper erhalten, die Frage nach seiner Constitution hatte ich aber einstweilen offen gelassen; dieselbe ist nun durch die Arbeit von P. W. Abenius beantwortet worden.

im Vaccum gereinigt wurde. Das so dargestellte Aethoxylessigsäureanilid ist ein fast farbloses, schwach riechendes Oel. Dasselbe gab bei der Analyse folgende Werthe:

0,3408 gr Substanz lieferten 0,2255 gr Wasser
und 0,8412 gr Kohlendioxyd.

Berechnet für C_{10} H_{13} NO_2:	Gefunden:
67,03% C.	67,22% C.
7,26% H.	7,33% H.

Das Aethoxylessigsäureanilid wird sowohl durch Salzsäure wie auch durch Kalilauge verseift. Beim Schmelzen desselben mit Aetzkali entsteht Anilin und ganz schwacher Isonitrilgeruch. Bildung von Indigo findet aber nicht statt.

Entstehung von Dimethylindigo aus Monobromacet-p-toluid.

Durch Zusammenschmelzen von Monobromacet-p-toluid mit Aetzkali wurde Dimethylindigo auf gleiche Weise, wie vorher aus Monobromacetanilid Indigo, dargestellt. Theilweise Bildung von Isonitril und Toluidin gehen auch hier dem Entstehen des Farbstoff liefernden Körpers voraus. Der Dimethylindigo wurde auf dieselbe Weise als solcher erkannt, wie vorher beim Indigo beschrieben wurde. Das Vorhandensein der Methylgruppe im Benzolkern wies ich durch Destillation des Dimethylindigos mit Aetzkali nach; das dabei erhaltene Destillat erstarrte sofort in der Vorlage und bestand aus vollständig reinem p-Toluidin, dessen Schmelzpunkt genau bei 45° lag.

Die Ausbeute an Farbstoff ist auch hier die gleich geringe, wie bei der Indigobildung aus Monobromacetanilid. Im günstigsten Falle wurden annähernd 4% vom angewandten Toluid erhalten.

Aus dem Monobromacet-o-toluid konnte auf dieselbe Weise, wie aus dem p-Toluid kein Indigo dargestellt werden, was wohl seine Erklärung darin findet, dass in dem erstern die Methylgruppe die Orthostelle im Benzolkern einnimmt und mit dem Bromatom der Seitenkette nicht austritt.

Beim Zusammenschmelzen der von mir dargestellten Monobromacetnaphtalide und des Monobromacetyldiphenylamins mit Aetzkali konnte ich nur Verseifung wahrnehmen. Die aus den beiden Naphtaliden erwartete Bildung von Indigo ähnlichen Farbstoffen hatte nicht stattgefunden.

Die Entstehung von Indigo aus Monobromacetanilid veranlasste mich noch zu der Darstellung von Dibromacetanilid und Glycolsäureanilid, von denen der erstere Körper bis jetzt noch nicht bekannt war. Indigo konnte ich aus beiden nicht erhalten.

Darstellung von Dibromacetanilid.

$CHBr_2—OC—HNC_6H_5$.

Dasselbe entsteht aus Dibromacetylbromid und Anilin in der bekannten Weise. Dibromacetylbromid wurde nach der Vorschrift von *Gal*[1]) durch Erhitzen von reinem Monobromacetylbromid mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhalten. Die Umsetzung ist beendet, wenn keine Entwicklung von Bromwasserstoff mehr stattfindet. Das reine Dibromacetylbromid siedet bei 194°. Die Mischung desselben (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) nahm ich wieder unter Abkühlung und Verdünnen der Körper mit Benzol vor. Die Reaction verläuft sehr energisch. Das Benzol wurde abdestillirt und der Rückstand in Alkohol gelöst und in Wasser ausgegossen. Das ausgeschiedene, getrock-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 129. 55.

nete Dibromacetanilid wurde wiederholt aus Alkohol umcrystallisirt und bestand, so gereinigt, aus kleinen, weissen Crystallen, die bei 138 bis 139° schmelzen.

Analyse des Dibromacetanilids. Brombetimmung:

0,2146 gr Substanz lieferten 0,2748 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_8 H_7 NOBr_2$:	Gefunden:
54,60 % Br.	54,47 % Br.

Das Dibromacetanilid ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich und crystallisirt daraus in kleinen, blättrigen Crystallen. Die Entzündung erregende Wirkung auf Augen und Schleimhäute besitzt es in viel geringerm Masse, wie das einfach bromirte Acetanilid. Durch Salzsäure wird es verseift, wie das letztere.

Beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali liefert das Dibromacetanilid neben Anilin Isocyanphenyl in ganz bedeutend grösserer Menge, wie das Monobromacetanilid; aus der zurückbleibenden Schmelze konnte jedoch kein Indigo erhalten werden. Für die Bildung des Isocyanphenyls lässt sich in diesem Falle die folgende Gleichung aufstellen:

$$CH\,Br_2—OC—HNC_6H_5 + 2\,KOH = C_6H_5NC + 2\,KBr + 2\,H_2O + CO.$$

Zur Darstellung von Glycolsäureanilid, $CH_2\,OH—OC—HNC_6H_5$, wandte ich die von *Norton* und *Tscherniak*[1]) angegebene Methode an, nach der Glycolid, $\begin{matrix} CH_2—O—CO \\ | \quad\quad | \\ OC \;-\; O—CH_2 \end{matrix}$, — erhalten durch Erhitzen von trocknem monochloressigsauren Natron — mit Anilin auf 130° erhitzt wird. Ich hoffte aus dem Anilid durch Wasser entziehende Mittel denselben Indigo liefernden Körper zu erhalten, der aus

[1]) Bulletin de la société chimique de Paris. 30. 104.

dem Monobromacetanilid durch Austritt von Bromwasserstoff entstanden ist; meine zahlreichen Versuche der verschiedensten Art blieben aber ohne Erfolg.

Durch Zusammenschmelzen mit Aetzkali wird das Glycolsäureanilid verseift, Bildung von Isonitril war nicht wahrzunehmen.

Wird Monobromacetanilid für sich während zwei Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, so verwandelt es sich in eine rothbraune, harzige Masse, die in Wasser theilweise mit rother Farbe löslich ist und einen sehr starken fäcalartigen Geruch besitzt. Ich vermuthe, dass hier ein Indolderivat, vielleicht in Form des bromwasserstoffsauren Salzes entstanden ist. Zahlreiche Versuche, einen reinen Körper aus der harzigen Masse zu isoliren, oder dieselbe durch Oxydationsmittel in Indigo überzuführen, waren bis jetzt erfolglos; ich beabsichtige aber, die auf die obige Weise entstehenden Condensationsprodukte zum Gegenstand weiterer Versuche zu machen und betrachte überhaupt meine Arbeiten über Entstehung von Indigo aus Aniliden und Homologen derselben noch nicht für abgeschlossen.

Darstellung von Phenoxylessigsäureanilid.

$$CH_2—O—C_6H_5—OC—HNC_6H_5.$$

Das Phenoxylessigsäureanilid wurde schon von *P. Fritzsche*[1]) aus Phenoxylessigsäure und Anilin erhalten. Dasselbe entsteht auch, entsprechend der schon beschriebenen Bildung von Aethoxylessigsäureanilid, aus Phenolnatrium und Monobromacetanilid nach der folgenden Gleichung:

$$CH_2\,Br—OC—HN\,C_6H_5 + C_6H_5\,O\,Na = Na\,Br + CH_2 - OC_6H_5—OC\,HN\,C_6H_5.$$

[1]) Journal für praktische Chemie [2.] 20. 269.

Zur Darstellung des Phenoxylessigsäureanilins löste ich in einem Ueberschusse geschmolzenen Phenols die quantitative Menge Natrium (1/2 Mol.) und fügte die ebenfalls berechnete Menge Monobromacetanilid (1 Mol.) hinzu. Die Mischung wurde nur kurze Zeit zum Sieden erhitzt und darauf in Wasser gegossen; es schied sich eine braune dicke Flüssigkeit aus, welche aus dem Anilid gelöst im Phenolüberschusse bestand. Letzterer wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser entfernt, bis schliesslich eine braune, blättrig-crystallinische Masse zurückblieb. Dieselbe wurde abfiltrirt, gut gewaschen und mehrmals aus heissem Alkohol umcrystallisirt. So erhielt ich das Phenoxylessigsäureanilid in kleinen, weissen Crystallen, deren Analyse folgende Werthe ergab:

Verbrennung: 0,3073 gr Substanz lieferten 0,8356 gr CO_2 und 0,1677 gr H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
74,00 % C	74,16 % C
5,72 % H	6,06 % H

Stickstoffbestimmung: 0,4022 gr Substanz lieferten 0,0254 gr Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
6,16 % N	6,31 % N

Das Phenoxylessigsäureanilid ist in siedendem Wasser, in welchem es zu einem Oele schmilzt, sehr wenig löslich und crystallisirt daraus in schönen, reinweissen Nadeln. Von heissem Alkohol wird es in sehr reichlicher Menge gelöst und scheidet sich beim Erkalten der Lösung sofort in kleinen, monoklinen Prismen aus. Es übt auf Augen und Schleimhäute keinen nachtheiligen Reiz aus. Den Schmelzpunkt des Phenoxylessigsäureanilids fand ich, in Uebereinstimmung mit den Angaben von *Fritzsche*, bei 99° liegend.

Darstellung von β-Naphtoxylessigsäureanilid.

$$CH_2—O—C_{15}\,H_7—OC\,HN\,C_6\,H_5.$$

Die Einwirkung von Naphtolnatrium auf Monobromacetanilid verläuft in gleichem Sinne wie diejenige des Phenolnatriums unter Bildung von Naphtoxylessigsäureanilid und Natriumbromid.

$$CH_2\,Br—OC—HN\,C_6\,H_5 + C_{10}\,H_7\,O\,Na = Na\,Br + CH_2—O—C_{10}\,H_7—OC—HN\,C_6\,H_5.$$

Beim Erhitzen von β-Naphtolnatrium in trockener Form mit Monobromacetanilid entstand ein verharztes Produkt, aus welchem kein reiner Körper erhalten werden konnte. Dagegen findet in ätherischer Lösung die Umsetzung glatt und quantitativ statt. Zu einer Lösung von β-Naphtol (1 Mol.) in wasserfreiem Aether brachte ich die nöthige Menge Natrium (1/2 Mol.), dessen Auflösung langsam, aber vollständig erfolgte. Nach Hinzufügen der berechneten Menge Monobromacetanilid wurde die Mischung mit vorgelegtem Rückflusskühler kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Zuerst fand vollständige Lösung statt, sehr bald aber schieden sich nadelförmige Crystalle in grosser Menge aus; dieselben vermehrten sich noch beim Erkalten des Aethers. Sie wurden abfiltrirt, zur Entfernung des Natriumbromids mit Wasser gewaschen, ausgepresst und wiederholt aus Alkohol umcrystallisirt. Weiteres Abdunsten der ätherischen Mutterlauge lieferte nur geringe Zunahme der Ausbeute.

Analyse des β-Naphtoxylessigsäureanilids.

Verbrennung: 0,1268 gr Substanz lieferten 0,3625 gr Kohlendioxyd und 0,0642 gr Wasser.

Berechnet für $C_{18}\,H_{15}\,NO_2$:	Gefunden:
78,00 % C	77,94 % C
5,41 % H	5,62 % H

Das β-Naphtoxylessigsäureanilid ist in heissem Alkohol weniger leicht löslich, wie das Phenoxylessigsäureanilid und crystallisirt bei nur ganz geringer Abkühlung der Lösung sofort in sehr schönen, glänzendweissen Nadeln aus. In siedendem Wasser löst es sich sehr schwer und scheidet sich daraus in ebenfalls nadelförmigen Crystallen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 144,5°. Nachtheilige Wirkungen auf die Schleimhäute übt es nicht aus.

Durch Aetzkali in alkoholischer Lösung wird sowohl das Phenoxylessigsäureanilid, wie auch das β-Naphtoxylessigsäureanilid verseift; es entsteht Anilin und das Kaliumsalz der betreffenden Säure. Das β-naphtoxylessigsaure Kalium stellte ich rein dar. Zu dem Zwecke wurde das Anilid mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, wobei sich sehr bald β-naphtoxylessigsaures Kalium in feinen Crystallen ausschied. Das Salz wurde von der Anilin enthaltenden Mutterlauge abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, aus Wasser umcrystallisirt und schliesslich bei 100° getrocknet.

Analyse des β-naphtoxylessigsauren Kaliums.

Kaliumbestimmung: 0,1957 gr Substanz lieferten 0,1962 gr Kaliumplatinchlorid.

Berechnet für $C_{12}H_9O_3K$:	Gefunden:
16,25 % Kalium.	16,09 % Kalium.

Das β-naphtoxylessigsaure Kalium crystallisirt aus Wasser in blättrigen Crystallen, in heissem Alkohol ist es nicht sehr leicht löslich und scheidet sich daraus in schön glänzenden, blättrigen und nadelförmigen Crystallen aus. Bleiacetat erzeugt in der wässerigen Lösung einen weissen Niederschlag.

Einwirkung von Ammoniak auf Monobromacetanilid.

P. J. Meyer[1]) erhielt durch Behandeln von Monchloracetanilid mit alkoholischem Ammoniak Diglycolamidsäuredianilid.

$$\begin{array}{l} CH_2—OC—HN\ C_6\ H_5 \\ \diagdown \\ \quad NH \\ \diagup \\ CH_2—OC—HN\ C_6\ H_4. \end{array}$$

Aus Monobromacetanilid stellte ich durch zweistündiges Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 100° die nämliche Verbindung dar. Dieselbe crystallisirt aus siedendem Wasser in schönen, glänzendweissen Nadeln aus, die bei 140° schmelzen; *Meyer* fand deren Schmelzpunkt bei 140,5°.

Analyse des Diglycolamidsäuredianilids.

Stickstoffbestimmung: 0,1842 gr Substanz lieferten 0,028.1 gr Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}\ H_{17}\ N_3\ O_2$:	Gefunden:
14,82 % N.	15,25 % N.

Beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali wird aus dem Diglycolamidsäuredianilid Ammoniak und Anilin gebildet; ausserdem war schwacher Isonitrilgeruch wahrnehmbar, Indigo wurde aus der zurückbleibenden Schmelze nicht erhalten.

Darstellung von Monobromacetparabromanilid.

$$CH_2\ Br—OC—HN\ C_6\ H_4\ Br.$$

Bei der Einführung eines Atoms Brom in Monobromacetanilid findet in der Kälte die Substitution im Benzol-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 1152.

kern und zwar ausschliesslich in Parastellung zur Imidgruppe statt, wie schon *Hübner*[1]) beim Bromiren des gewöhnlichen Acetanilids gefunden hat.

Einer gut gekühlten Lösung von Monobromacetanilid (1 Mol.) in Eisessig wurde unter Schütteln Brom in berechneter Menge (1 Mol.) tropfenweise zugesetzt. Nach ruhigem Stehen der Lösung schieden sich bald gelbliche Crystalle aus, welche abfiltrirt, vom Eisessig durch Pressen und Trocknen möglichst befreit und wiederholt aus Alkohol umcrystallisirt wurden.

Analyse des Monobromacetparabromanilids.

Brombestimmung: 0,2746 gr. Substanz lieferten 0,3513 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_8 H_7 NO Br_2$:	Gefunden:
54,60 % Brom.	54,40 % Brom.

Das Monobromacetparabromanilid ist in Alkohol sehr leicht löslich und crystallisirt daraus in kleinen, nadelförmigen Crystallen; giesst man die alkoholische Lösung in Wasser, so scheidet sich das Anilid in weissen Flocken aus. In siedendem Wasser löst es sich sehr wenig und crystallisirt beim Erkalten dieser Lösung in schönen, glänzendweissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 163°.

Ueber die Stellung des Bromatoms im Benzolkern gab die Verseifung des Monobromacet-p-bromanilids Aufschluss. Durch zweistündiges Erhitzen desselben mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhielt ich eine klare Lösung von salzsaurem Bromanilin. Beim Uebersättigen derselben mit Ammoniak wurde Bromanilin ausgeschieden, welches, einmal aus Alkohol umcrystallisirt, den Schmelzpunkt 61 bis 62° hatte. Parabromanilin

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. 209. 355.

schmilzt bei 63°. In dem verseiften Körper steht also auch das Bromatom in Parastellung zur Imidgruppe, das bromirte Anilid besteht also aus Monobromacetparabromanilid.

Nitrirung des Monobromacetanilids.

Beim Nitriren des Monobromacetanilids entsteht hauptsächlich die Paranitroverbindung neben wenig der Orthoverbindung.

Ein Theil Monobromacetanilid wurde in drei Theilen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. gelöst und dieser Lösung sofort eine grössere Menge reinen Schnees zugesetzt. Durch Anwendung des letztern anstatt Wasser zur Fällung der Nitroverbindung vermeidet man die sonst leicht eintretende Verharzung. Es schied sich eine gelbe Masse in Flocken aus, welche mit Schneewasser gewaschen wurde. Die ablaufende Flüssigkeit war von gelöster Orthonitroverbindung schwach gelb gefärbt und wurde deshalb zur Gewinnung der letztern, nach der von *W. Grethen*[1]) beim Nitriren von Acetanilid zur Trennung des Paranitracetanilids von der Orthoverbindung angewandten Methode mit Chloroform ausgeschüttelt. Die zurückgebliebene, gelbe Masse wurde zwischen Filtrirpapier gepresst, bei sehr gelinder Wärme getrocknet und darauf mehrmals zur Entfernung der Orthoverbindung mit Chloroform geschüttelt und ausgewaschen. Die erhaltenen Chloroformauszüge wurden mit dem vorerwähnten vereinigt. Der bei weitem grössere Theil wurde von Chloroform nicht aufgenommen und bestand aus Monobromacetparanitranilid. Dasselbe wurde durch wiederholtes Umcrystallisiren aus Alkohol in kleinen, gelben Crystallen rein erhalten. Ueber die

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9. 775.

Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern gab mir die nachher beschriebene Verseifung Aufschluss.

Analyse des Monobromacetparanitranilids.

Stickstoffbestimmung:

0,1834 gr Substanz lieferten 0.0203 gr Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_7 NO_3 Br$:	Gefunden:
10,81 % N.	11,06 % N.

Brombestimmung:

0,2244 gr Substanz lieferten 0,1616 gr Bromsilber.

Berechnet für $C_8 H_7 NO_3 Br$:	Gefunden:
30,88 % Br.	30,65 % Br.

Das Monobromacetparanitranilid ist in heissem Alkohol leicht löslich, aus concentrirter Lösung crystallisiren kleinere, fast nadelförmige Crystalle aus, während sich bei ganz langsamem Abkühlen einer verdünntern Lösung grössere, dunklere, gelbe Crystalle ausscheiden, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. In siedendem Wasser ist das Paranitracetanilid sehr schwer löslich und crystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des Monobromacetparanitranilids liegt bei 172°.

Die Verseifung desselben wurde durch zweistündiges Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 140° ausgeführt. Das aus der salzsauren Lösung mit Natronlauge abgeschiedene und einmal aus Alkohol umcrystallisirte Nitranilin schmilzt bei 147°. Dasselbe besteht demnach aus reinem Paranitranilin und die untersuchte Verbindung ist Monobromacetparanitranilid.

Zur Gewinnung des Orthonitranilids wurde von den vereinigten, im Vorhergehenden erwähnten Chloroformauszügen das Chloroform abdestillirt, bis eine dunkelbraune, dickflüssige Masse zurückblieb, aus welcher direkt keine Crystalle erhalten wurden. Erst nach dem Auflösen

derselben in Alkohol und langsamem Verdunsten des letztern schieden sich kleine, hellgelbe Crystalle aus, die nach zweimal wiederholtem Umcrystallisiren rein waren. Die Ausbeute war im Vergleich zu derjenigen an Paraverbindung sehr gering.

Analyse des Monobromacetorthonitranilids.

Stickstoffbestimmung:

0,2016 gr Substanz lieferten 0,022 gr Stickstoff.

Berechnet für $C_8 H_7 NO_3 Br$:	Gefunden:
10,81 % N.	11,15 % N.

Das Monobromacetorthonitranilid ist in Chloroform und Alkohol sehr leicht löslich und crystallisirt aus letzterm in kleinen, hellgelben Crystallen. Seine Löslichkeit in Alkohol ist bedeutend grösser, wie diejenige des Paranitranilids. Ebenso ist es in siedendem Wasser leichter löslich und scheidet sich daraus in sehr feinen schwefelgelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt sowohl des aus Alkohol, wie auch aus Wasser crystallisirten Anilids liegt ganz constant bei 67°. Wenn dies auch für die Reinheit der vorliegenden Verbindung spricht, so erhielt ich doch durch Verseifung derselben kein unbedingt reines Nitranilin. Der Schmelzpunkt des letztern liegt bei 65°, während reines Orthonitranilin bei 71° schmilzt. Es lässt dies auf eine geringe Verunreinigung des dargestellten Monobromacetorthonitranilids mit der entsprechenden Paraverbindung schliessen.

Lebenslauf.

Am 8. Mai 1862 zu Köln a. Rh. geboren, besuchte ich nach Erlangung der nöthigen Vorkenntnisse das dortige Apostelgymnasium bis Ostern 1878, um mich darauf dem pharmaceutischen Berufe zu widmen. Mein Universitätsstudium begann ich im Sommer-Semester 1884 auf der Universität Giessen und bestand ebendort im Dezember 1885 die pharmaceutische Staatsprüfung. Darauf genügte ich meiner Militärpflicht als einjährig-freiwilliger Apotheker und setzte im Sommer 1887 mein Studium an der Universität Giessen fort, wo ich gegenwärtig als Assistent am chemischen Laboratorium angestellt bin.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren:

Gaethgens, *Hoffmann*, *Naumann*, *Röntgen* und Docent *C. Pistor*.

Ihnen Allen spreche ich an dieser Stelle für ihr freundliches Wohlwollen und für vielfache Anregung meinen besten Dank aus.

Wilhelm Flimm.

Giessen, im Juli 1888.